

ヒドラジノ-1,3,5-トリアジン類の ヒドラジノ基の酸化的水素置換 II

2,4-置換ジアミノ-6-ヒドラジノ-1,3,5-トリアジン類の
酸化による2,4-置換ジアミノ-1,3,5-トリアジン類の合成

本田 格* 下村 与治*

Oxidative Replacement of the Hydrazino-group by Hydrogen
in Hydrazino-1,3,5-triazines. II.

Synthesis of 2,4-(Substituted diamino)-1,3,5-triazines by
Oxidation of 2,4-(Substituted diamino)-6-hydrazino-1,3,5-
triazines.

Itaru HONDA, Youji SHIMOMURA

(Received Aug. 10, 1984)

2-(Substituted amino)-4-amino-1,3,5-triazines(R= methyl, ethyl, and propyl), 2,4-bis(substituted amino)-1,3,5-triazines(R= methyl, ethyl, propyl, benzyl, and phenyl), and 2,4-bis(disubstituted amino)-1,3,5-triazines(R= methyl, and ethyl) were obtained by oxidation of the respective 2,4-(substituted diamino)-6-hydrazino-1,3,5-triazines with oxygen(air), potassium peroxodisulfate, or hydrogen peroxide as the oxidizing agents, in the presence of sodium hydroxide. When sodium deuterioxide and deuterated solvents were used at the air oxidation, the hydrazino-group was replaced by deuterium. And, at the air oxidation, the compound of azotriazine type was isolated as the oxidation by-product. On the basis of both results, the reaction mechanism was discussed.

* 工業化学科

1 緒 言

前報¹⁾において、2, 4-ジアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジンを薬剤、または空気で酸化することにより、ヒドラジノ基が水素に置換されて、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジンが得られることを報告した。このヒドラジノ基の酸化的水素置換反応が種々の2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類の合成に適用できることを見出し、また、この反応の機構を推定する上に有用な知見を得ることができたので報告する。

2 実験方法

2.1 スペクトル測定

紫外スペクトル(UV)測定には、日立製EPS-3型分光光度計を使用し、試料の水またはエタノール溶液について、光路長10mmのセルを用いて測定した。赤外スペクトル(IR)測定には、日本分光製IRA-1型赤外分光光度計を使用し、臭化カリウム錠剤法を用いた。プロトン核磁気共鳴スペクトル(NMR)測定には、日本電子製JNM-4H-100型(100 MHz)装置を使用し、溶媒として、主として重水素化ジメチルスルホキシド、内部標準物質としてテトラメチルシランを用い、特に記載しない限り100℃で測定した。質量スペクトル(MS)測定には、日本電子製JMS-01SG-2型装置を使用し、直接試料導入法及び電気検出法を用いた。元素分析には、柳本製CHNコーダーMT-2型を使用し、炭素、水素、及び窒素について測定した。分析値の添字fは実測値を、添字cは計算値を示す。

2.2 原料の合成

原料となる2, 4-置換ジアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類を、既報²⁾の方法を参照して合成した。2-メチルアミノ-4-アミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔1〕, m. p. 209~211℃(水により再結晶), (C_f 30.45%, H_f 5.83%, N_f 62.94%; C_c 30.96%, H_c 5.85%, N_c 63.19%)。2-エチルアミノ-4-アミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔2〕, m. p. 133~135℃(文献値133~136℃³⁾)。2-プロピルアミノ-4-アミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔3〕, m. p. 98~100℃(水により再結晶)(C_f 39.29%, H_f 7.26%, N_f 53.52%; C_c 39.33%, H_c 7.15%, N_c 53.51%)。2, 4-ビスメチルアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔4〕, m. p. 229~230℃(文献値234~236℃⁴⁾)。2, 4-ビスエチルアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔5〕, m. p. 137~138℃(文献値139~140℃⁵⁾)。2, 4-ビスプロピルアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔6〕, m. p. 134~135℃(ベンゼンにより再結晶), (C_f 48.06%, H_f 8.49%, N_f 43.31%; C_c 47.98%, H_c 8.50%, N_c 43.52%)。2, 4-ビスベンジルアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔7〕, m. p. 175~177℃(エタノールにより再結晶), (C_f 63.63%, H_f 6.21%, N_f 30.65%; C_c 63.53%, H_c 5.96%, N_c 30.51%)。2, 4-ビスフェニルアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔8〕, m. p. 191~193℃(文献値192℃⁶⁾)。2, 4-ビスジメチルアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔9〕, m. p. 146~148℃(文献値146~147℃⁷⁾)。2, 4-ビスジエチルアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔10〕, b. p. 153~154℃(1.5 mm Hg)(文献値158℃(6 mm Hg)⁵⁾), m. p. 53℃。

2.3 薬剤酸化

原料のヒドラジノ体を水に溶解し、所定量の酸化剤及び水酸化ナトリウムを加え、100℃に加熱し反応させた後、反応内容物を冷却し、2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類を沈殿として得た。

2.4 空気酸化

原料のヒドラジノ体を水または適当な有機溶媒に溶解し、所定量の水酸化ナトリウムを加え、60℃において空気を700ml/minの流速で通じながら反応させた後、溶媒を留去して、2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類を沈殿として得た。

2.5 UV分析による空気酸化反応の反応速度定数の決定

原料のヒドラジノ体を水に初濃度 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の濃度に溶解し、60℃において空気を700ml/minの流速で通じながら反応させ、反応開始後10分毎にその溶液の一部を取り出し、そのままUV測定して、生成した2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類の濃度を求め、生成物に対する一次反応速度式で近似し、その反応速度定数を求めた。

3 実験結果

3.1 2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類の分析結果

2-メチルアミノ-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン〔11〕, 2-エチルアミノ-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン〔12〕, 2-プロピルアミノ-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン〔13〕, 2, 4-ビスメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔14〕, 2, 4-ビスエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔15〕, 2, 4-ビスプロピルアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔16〕, 2, 4-ビスベンジルアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔17〕, 2, 4-ビスフェニルアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔18〕, 2, 4-ビスジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔19〕及び2, 4-ビスジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔20〕の融点, 再結晶溶媒, 及び元素分析結果をTable1に, また, UV, IR, 及びNMRスペクトルデータをTable2にそれぞれ示す。

3.2 薬剤酸化

〔1〕, 〔2〕, 〔4〕, または〔5〕をそれぞれ薬剤酸化して, 相当する2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類を最高の収率で得た場合の反応条件及び収率をTable3に示す。

また, 〔2〕, 5 mmolを水15ml中で薬剤酸化した場合, 〔12〕の収率に対する反応条件の影響をTable4及びTable5に示す。

3.3 空気酸化

〔1〕～〔10〕をそれぞれ空気酸化して〔11〕～〔20〕を最高の収率で得た場合の反応条件及び収率をTable6に示す。

〔2〕を水中で空気酸化した場合の〔12〕の収率に対する反応条件の影響をTable7に示す。

〔5〕5 mmolを水酸化ナトリウム20 mmolとともに60℃で5時間, 空気を700 ml/minの流速で通じながら空気酸化した場合の〔15〕の収率に対する溶媒組成の影響をTable8に示す。

3.4 空気酸化反応の反応速度

2, 4-ジアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔21〕, 〔4〕, 〔5〕, 及び〔6〕を3時間にわたって空気酸化した場合, 生成する2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン

Table 1 Analysis of 2,4-(substituted diamino)-
1,3,5-triazines.

Product No.	M.p. (°C)	Recryst. from	Anal. C(%)	found/ (calcd.) H(%)	N(%)
[11]	234-235 ^{a)}	ethanol	38.52 (38.39)	5.66 (5.64)	56.07 (55.97)
[12]	192-193 ^{b)}	"	42.90 (43.16)	6.53 (6.52)	50.50 (50.33)
[13]	161-162 ^{c)}	benzene	46.96 (47.04)	7.28 (7.24)	45.45 (45.72)
[14]	194-195 ^{d)}	ethanol	43.01 (43.16)	6.50 (6.52)	50.06 (50.33)
[15]	194-195 ^{e)}	benzene	50.20 (50.28)	7.81 (7.84)	41.44 (41.88)
[16]	164-165	ethanol- water	55.35 (55.36)	8.80 (8.78)	35.95 (35.87)
[17]	225-226 ^{f)}	ethanol	69.89 (70.08)	6.01 (5.88)	24.20 (24.04)
[18]	313-314 ^{g)}	dioxane	68.52 (68.43)	5.18 (4.98)	26.65 (26.60)
[19]	64- 66 ^{h)}	- i)	50.32 (50.28)	7.86 (7.84)	41.79 (41.88)
[20]	112 j)	- i)	58.73 (59.16)	9.66 (9.48)	31.15 (31.36)

a) Lit. 239-240°C⁸⁾. b) Lit. 198°C⁸⁾. c) Lit. 163-165°C⁹⁾.

d) Lit. 204°C¹⁰⁾. e) Lit. 201°C¹¹⁾. f) Lit. 226-227°C⁸⁾.

g) Lit. 315°C⁸⁾. h) B.p. 120-123°C (20 mmHg), MS: M⁺,

167. i) Purified by vacuum distillation. j) B.p.

(1.5 mmHg).

〔22〕, 〔14〕, 〔15〕, 及び〔16〕の濃度を10分毎に測定し反応速度を求めた結果, 生成物の濃度に対する擬一次反応速度定数の平均値はそれぞれ, 〔22〕について $3.88 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 〔14〕について $3.44 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 〔15〕について $2.92 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 及び〔16〕について $2.20 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ であった。ただし, 〔22〕は, この反応条件において徐々に分解することが認められ, 反応開始後1時間以降では一次反応速度式が適用できなくなったので, 1時間までの値を平均して求めた。

3.5 重水素化〔19〕の合成

〔9〕12.5mmol をモノ重水素化2-プロパノール ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OD}$) 20ml に溶解し, 40%重水素化

Table 2 Spectral data of 2,4-(substituted di-amino)-1,3,5-triazines.

Product No.	UV		IR(cm^{-1})		NMR δ (ppm) $\text{H}_{\text{triazine}}^{\text{c)}$
	λ_{max} (nm)	$\epsilon (\times 10^{-3})$	$\delta_{\text{C-H}}^{\text{a)}$	$\delta_{\text{T}}^{\text{b)}$	
[11]	263 ^{d)}	4.57	985	815	7.95
[12]	263 ^{d)}	3.79	990	810	7.95
[13]	264 ^{e)}	3.58	990	815	7.94
[14]	266 ^{d)}	4.10	990	810	7.95
[15]	267 ^{e)}	4.05	990	815	8.02
[16]	267 ^{e)}	4.20	990	815	7.93
[17]	-	-	997	810	7.97
[18]	-	-	999	805	8.29
[19]	-	-	1030	810	7.92 ^{f)}
[20]	274 ^{e)}	4.46	980 ^{g)}	815 ^{g)}	8.05

a) In-plane deformation vibration of hydrogen which is attached to 1,3,5-triazine ring. b) Out-of-plane deformation vibration of 1,3,5-triazine ring. c) In the case of 2,4-diamino-1,3,5-triazine, this δ value is 7.94. d) Solvent: water. e) Solvent: ethanol. f) Measured in tetrachloromethane at room temperature. g) Measured as the thin liquid film.

水酸化ナトリウム重水溶液 5 g (NaODとして 50 mmol) を加え、60℃とし、その中に空気を 700 ml/min の流速で通じながら 3 時間反応させた。反応内容物を冷却後、減圧濃縮して溶媒を留去し、残留物に水を加え、エーテルで抽出し、抽出液を水で洗浄後、エーテルを留去して、粗製の重水素化〔19〕, m. p. 55~60℃を 1.60 g (収率 76%) 得た。これを減圧蒸留して, b. p. 120~121℃ (19 mm Hg), (m. p. 65~66℃) の精製重水素化〔19〕, 2, 4-ビスジメチルアミノ-6-ジューテロ-1, 3, 5-トリアジン〔23〕を得た。元素分析の結果は, C_f 49.92%, ($\text{H} + \text{D}$)_f 7.80%, N_f 41.34%; C_c 49.98%, ($\text{H} + \text{D}$)_c 8.39% N_c 41.63% であった。MS: M^+ , 168. IR: 2220 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-D}}$), 810 cm^{-1} (トリアジン環面外変角), 740 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-D}}$)。

Table 3 Oxidation with the oxidizing agents.

Oxidizing agents	Molar ^{a)} ratio	Reaction time (min.)	Yield (%)
[1] $K_2S_2O_8$	1:1:5	5	[11] 34
[2] "	1:1.5:5	"	[12] 67
" H_2O_2	1:2:2	10	" 53
[4] $K_2S_2O_8$	1:1.5:4	"	[14] 70
[5] "	1:1:6	5	[15] 71

a) Hydrazino-compound : oxidizing agent : NaOH.

Table 4 Oxidation of [2] with potassium peroxo-disulfate.

Molar ^{a)} ratio	Reaction time (min.)	[12] M.p. (°C)	Yield (%)
1:1:4	5	179-185	66
1:1.5:4	"	180-184	66
1:1.5:8	"	180-184	50
1:1.5:4	1	183-185	64
"	10	182-184	67
"	30	182-184	66

a) [2] : $K_2S_2O_8$: NaOH.

3.6 酸化反応における副生成物

[10] 5 mmol をエタノール 85 ml に溶解し, 2 N 水酸化ナトリウムエタノール溶液 15 ml (NaOH 30 mmol) を加え, 60°C で空気を 700 ml/min の流速で通じながら 2 時間反応させた。反応内容物を減圧濃縮してエタノールを留去し, 残留物に水及びベンゼンをそれぞれ 50 ml 加え, 濾過し, 沈殿 (P₁), 0.14 g を得た。濾液を分液し, ベンゼン溶液を取り出し, これを 1 N 塩酸で抽出し, 抽出液

Table 5 Oxidation of [2] with hydrogen peroxide.

Molar ratio	a) Reaction time (min.)	[12]	
		M.p. (°C)	Yield (%)
1:1:2	5	183-187	43
1:2:2	"	186-189	49
1:3:2	"	189-192	30 ^{b)}
1:2:2	10	190-193	53
"	30	190-192	49

a) [2] : H₂O₂ : NaOH. b) 2-Ethylamino-4-amino-6-hydroxy-1,3,5-triazine was obtained in a 45% of yield by neutralizing the filtrate had been freed from [12].

を水酸化ナトリウムで中和後、ベンゼンで抽出し、ベンゼンを留去して、粗〔20〕0.59 g (収率53%)を得た。前の1 N塩酸による抽出時の抽出残留物のベンゼン溶液を水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、ベンゼンを留去し、赤色残留物 (P₂) 0.34 gを得た。

P₁を塩酸で処理し、水により再結晶して、精製2, 4-ビスジエチルアミノ-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン〔24〕, m. p. 177 ~ 179 °C, を得た。元素分析の結果は, C_f 55.10 %, H_f 8.83 %, N_f 29.12 %; C_c 55.21 %, H_c 8.84 %, N_c 29.26 %であった。従ってP₁の収率は11%となる。

次は、酸化反応を繰返しP₂を2.38 g集め、四塩化炭素に溶解し、不溶分を除き溶媒を留去して、残留物, m. p. 49~50°C, 2.00 gを得た。これをベンゼンに溶解し、シリカゲル (ワコーゲルC) によるカラムクロマトグラフィーにより精製し, 0.49 gを得。さらにメタノールに溶解し、水で再沈殿させて, 0.23 g, m. p. 48°C, を得た。これに元素分析した結果, C_f 56.45%, H_f 9.04%, N_f 34.42%であり, M S : M⁺, 472, U V : λ_{max} 339 nm, ε 1.93 × 10³, NMR : CH₃ δ 1.18 (t), CH₂ δ 3.57 (q) であり, 2-(4, 6-ビスジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)アゾ-4, 6-ビスジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔25〕 (C_c 55.91 %, H_c 8.53 %, N_c 35.56 %)であると推定できた。従って, P₂の収率は29%となる。

さらに、これを確認するために〔25〕を別途合成した。すなわち, 〔10〕と2, 4-ビスジエチルアミノ-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジンとをモル比1 : 1で混合し, 200 °Cに7時間加熱し反応させて, 2-(4, 6-ビスジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ヒドラジノ-4, 6-ビスジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン, b. p. 190 ~ 222 °C (0.4 mmHg) m. p. 72~73°C, を収率46%で得た。C_f 55.46 %, H_f 8.61 %, N_f 35.32 %; C_c 55.67 %, H_c 8.92 %

Table 6 Oxidation of [1]-[10] with air.

	Molar ^{a)} ratio	Solvent	Reaction time(hr.)	Yield(%)
[1]	1:6	water	4	[11] 49
[2]	1:2	"	6	[12] 70
[3]	1:4	ethanol- water	5	[13] 66
[4]	"	2-propanol	"	[14] 67
[5]	"	"	"	[15] 87
[6]	1:8	ethanol	6	[16] 77
[7]	1:4	DMSO- ^{b)} water	7	[17] 97
[8]	"	"	"	[18] 96
[9]	"	2-propanol- water	3	[19] 83
[10]	1:6	ethanol	2	[20] 53

a) Hydrazino-compound : NaOH. b) Dimethylsulfoxide.

N_c 35.41 %, MS : M⁺, 474, NMR : CH₃ δ 1.08 (t), CH₂ δ 3.45 (q), NH δ 6.80 (s)。

さらに、このヒドラジノ体をエタノール中で亜硝酸ナトリウム及び塩酸によって、室温で5時間酸化して、〔25〕, m. p. 105 ~ 111 °C, (収率93%), を得た。C_f 56.09 %, H_f 8.61 %, N_f 35.25 % ; C_c 55.91 %, H_c 8.53 %, N_c 35.56 %, MS : M⁺, 472, UV : λ_{max} 332 nm, ε 2.38 × 10³, NMR : CH₃ δ 1.18 (t), CH₂ δ 3.63 (q), IR : 2960, 2925, 2870, 1590, 1510, 1455, 及び 810 cm⁻¹。この別途合成した〔25〕と前に得たP₂とのIRは一致し、P₂が〔25〕と同一物であることを確認した。

4 考 察

Table1及び2からわかるとおり、前報¹⁾に述べた〔22〕の場合と同じく、2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類〔11〕～〔20〕は、相当するヒドラジノ体〔1〕～〔10〕から酸化により合成することができ、この酸化的水素置換反応は、一般の場合にも適用できることが判明した。

4.1 薬剤酸化

Table3, 4, 及び5からわかるとおり、〔22〕の場合に比較して、ペルオキシ二硫酸カリウム

Table 7 Oxidation of [2] with air.

Molar ratio	a) Reaction temp. (°C)	Reaction time (hr.)	[12]	
			M.p. (°C)	Yield (%)
1:1	60	6	184-187	63
1:2	"	"	182-186	70
1:4	"	"	182-186	61
1:2	"	5	186-188	60
"	"	7	185-188	57
"	80	4	185-190	44
"	"	5	185-190	57
"	"	6	186-192	47

a) [2] : NaOH.

による酸化では、ほぼ同じ程度の収率で〔11〕,〔12〕,〔14〕,及び〔15〕が得られ、過酸化水素による酸化では〔12〕がほぼ4倍の収率で得られている。

4.2 空気酸化

Table6及び7からわかるとおり,〔22〕の場合に比較して、一般に収率が良好であり、90%以上に達する場合もある。また、Table6及び8に見られるとおり、反応をアルコール等の有機溶媒で行うと収率がよくなることがわかる。〔22〕の場合、原料の〔21〕は水のみに溶解するのに対し、アルキル基などで置換された〔1〕～〔10〕は、アルキル基の数及びその炭素数の増大とともに、水に対する溶解度が減少し、アルコール系の有機溶媒を使用しなければならなくなる。特に、〔7〕及び〔8〕ではジメチルスルホキシドの使用が必要となる。しかし、これらの有機溶媒の使用は、その溶媒に対する空気中の酸素の溶解度が水の場合にくらべて大きくなるため、かえって酸化には好都合となったものと見られる。Table8からわかるとおり、メタノール、またはエタノールと水との系では、アルコール：水の比が2：3の場合に最高の収率を与えるが、2-プロパノールの場合は特殊であり、水のないときにむしろ最高の収率を与えている。これは2-プロパノールが、まず水素ラジカルの引き抜きを受け、生成したラジカルがヒドラジノ体の酸化を助ける役割をもつものと考えられる。なお、2-プロパノールと水との系でも、他のアルコールの場合と同様、2：3の比のときに良好な収率を与えている。

〔22〕,〔14〕,〔15〕,及び〔16〕を空気酸化により合成する反応の反応速度定数は、アルキル基の炭素数が増大するほど小さくなっている。これはアルキル基の立体的な大きさによる立体障害の結果と考えられる。実際の合成反応では生成物を単離する場合、それらの水に対する溶解度が

Table 8 Oxidation of [5] with air.

Solvent (ml)		[15]	
		M.p. (°C)	Yield(%)
Methanol	Water		
50	0	190-191	70
40	10	191-192	77
30	20	192-193	80
20	30	192	83
10	40	192-193	78
0	50	192-193	58
Ethanol	Water		
50	0	195	45
40	10	195-196	41
30	20	193-194	70
20	30	191	78
10	40	193-194	76
0	50	192-193	58
2-Propanol	Water		
50	0	194-195	87
40	10	194-196	65
30	20	195	74
20	30	195	80
10	40	194-195	80
0	50	192-193	58

収率に大きな影響を与えるので、前報¹⁾及びTable6に見られるとおり、〔22〕47%、〔14〕67%、〔15〕87%、及び〔16〕77%となり、反応速度定数との一致はみられない。

4.3 反応機構

アルカリ性溶液中でのヒドラジノ体の酸化による2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジ

ン類の生成の反応機構は、前報¹⁾に述べたものとほぼ同じであると考えられるが、いずれのヒドラジノ体の酸化においても収率に差はあるものの、その副反応生成物として2, 4-置換ジアミノ-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン類と黄ないし赤色のアゾトリアジン型の化合物が得られたので、一部補足する必要がある。

ヒドロキシ体の生成は、前報¹⁾の〔22〕の合成のときにもその副生がみられたが、その機構については考慮していなかった。しかし、これはヒドラジノ基の水酸イオンによる求核置換であると考えればよい。

また、前報¹⁾で述べたアゾ化合物は、トリアジン核をTで略記すれば、 $T-N=N-H$ で表わされる化合物であり、本報のアゾトリアジン型化合物、 $T-N=N-T$ 〔25〕とは異なる。 $T-N=N-T$ 型化合物は、 $T-N=N-H$ 型から生成したものと考えられるが、一たん生成した $T-N=N-T$ 型化合物は2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類には変化しないものと考えらる。

また、重水素化された水酸化ナトリウム及び溶媒を用いた場合、2, 4-置換ジアミノ-6-デューテロ-1, 3, 5-トリアジン〔23〕が得られたことは、 $T-N=N-H$ が水素イオンを放出し、トリアジニルアニオンとなり、これが重水と反応して重水素化したものと考えれば、前報¹⁾で推定した反応機構と矛盾することはなく、むしろこれを支持するものと考えられる。

5 結 論

10種類の2, 4-置換ジアミノ-6-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類を、主として空気酸化することにより、ヒドラジノ基を水素に置換することができ、良好な収率でもって2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類を合成することができた。この酸化において、有機溶媒の使用は酸素の溶解量を増大させ、収率を向上させることができた。また、重水素化試薬を使用することによって2, 4-置換ジアミノ-6-デューテロ-1, 3, 5-トリアジンが得られたこと、及び酸化反応の副生成物としてアゾトリアジン型化合物を単離することができたことは、反応機構を推定する上に有用であった。

おわりに本研究に協力いただいた当時の修士課程及び学部之学生諸君に謝意を表します。

文 献

- 1) 本田 格, 下村 与治, 福井大工報, 32, 167 (1984).
- 2) 本田 格, 毛海 敬, 下村 与治, 工化, 72, 593 (1969).
- 3) J. R. Geigy A.-G., *Fr. Pat.*, 1,343,927 (1964)
[*Chem. Abstr.*, 60, 8047 (1964)].
- 4) W. H. Hook, W. Hoyle, *Brit. Pat.*, 1,035,771
(1966) [*Chem. Abstr.*, 65, 16987 (1966)].
- 5) 平尾 一郎, 加藤 安彦, 日化, 85, 231 (1964).
- 6) W. Mesch, *Ger. Pat.*, 1,132,270 (1962).

- 7) 卯西 昭信, 田中 義男, 石川 始, 本田 格, 日化,
1972, 1926.
- 8) H. Brederick, *Angew. Chem.*, 75, 825 (1963).
- 9) S. L. Shapiro, V. A. Parrino, K. Geiger, S.
Kobrin, L. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 79,
5064 (1957).
- 10) J. R. Geigy A.-G., *Swiss. Pat.*, 261,818
(1949).
- 11) Shell International Research, *Neth. Appl.*,
6,414,352 (1965) [*Chem. Abstr.*, 63, 16369
(1965)].